

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-121172

(43)Date of publication of application : 18.05.1993

(51)Int.Cl.

H05B 33/26
C09K 11/06

(21)Application number : 04-006824

(71)Applicant : PIONEER ELECTRON CORP

(22)Date of filing : 17.01.1992

(72)Inventor : MAGAI TAKENAO

SATO HITOSHI

NAMIKI TORU

NAGAYAMA KENICHI

WATANABE TERUKAZU

(30)Priority

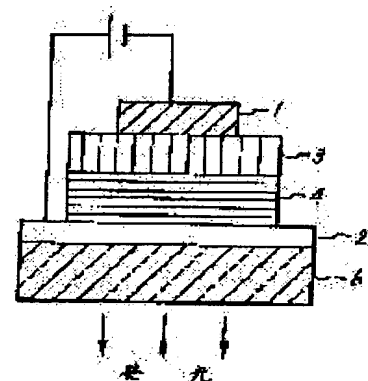
Priority number : 03 8858 Priority date : 29.01.1991 Priority country : JP

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an organic electroluminescence element having high luminescence efficiency and intensity and high environmental stability.

CONSTITUTION: An organic phosphor thin film 3 and an organic positive hole transporting layer 4 laminated as luminescent layers are arranged between an alloy cathode 1 and an anode transparent electrode 2. A glass base 16 is arranged on the outside of the transparent electrode 2. The alloy cathode 1 is made of the first metal Li and the stabilizing second metal Al. A protecting electrode 7 is laminated on the alloy cathode 1. The concentration of the first metal Li contained in the alloy region at the preset thickness of 0-1500Å from the interface between the alloy cathode 1 and an organic layer is controlled to the trace quantity of 0.01-0.1wt.%. The concentration of the first metal Sr is controlled to the trace quantity of 10-25wt.% for the alloy cathode 1 made of the first metal Sr and the stabilizing second metal Mg.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3236332

[Date of registration] 28.09.2001

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection] -

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-121172

(43)公開日 平成5年(1993)5月18日

(51)Int.Cl.⁵

H05B 33/26

C09K 11/06

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

Z 6917-4H

審査請求 未請求 請求項の数13(全 11 頁)

(21)出願番号 特願平4-6824

(22)出願日 平成4年(1992)1月17日

(31)優先権主張番号 特願平3-8858

(32)優先日 平3(1991)1月29日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000005016

バイオニア株式会社

東京都目黒区目黒1丁目4番1号

(72)発明者 真貝 剛直

埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号バイオ

ニア株式会社総合研究所内

(72)発明者 佐藤 均

埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号バイオ

ニア株式会社総合研究所内

(72)発明者 並木 徹

埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号バイオ

ニア株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 藤村 元彦

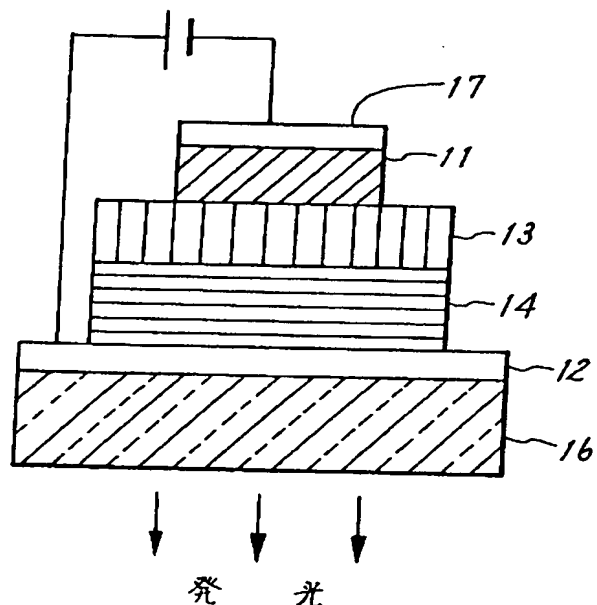
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 発光効率及び輝度が高くかつ環境安定性の高い有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【構成】 合金陰極11と陽極の透明電極12との間に互いに積層された発光層としての有機蛍光体薄膜13と有機正孔輸送層14とが配置される。透明電極12の外側にはガラス基板16が配置される。合金陰極11は第1金属Li及び安定化第2金属Alからなる。保護電極17は合金陰極11上に積層される。合金陰極11と有機層との界面からの所定膜厚(0Å以上1500Å)以下の合金領域内に含まれる第1金属Liの濃度を0.01wt%以上0.1wt%以下という微量な量に制御する。第1金属Sr及び安定化第2金属Mgからなる合金陰極の場合は第1金属Srの濃度を10wt%以上25wt%以下の微量な量に制御する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に順に積層された、陽極と、有機化合物からなる正孔輸送層と、有機化合物からなる発光層と、陰極とからなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記陰極は、3エレクトロンボルト以下の仕事関数を有する低仕事関数金属である第1金属及び前記第1金属を安定化せしめる第2金属からなりかつ前記発光層及び前記陰極の界面に接する合金領域を有し、前記第1金属はリチウムであり、前記第2金属がアルミニウムであり、前記合金領域は、前記アルミニウムの100重量部に対して前記リチウムの濃度を0.01重量部以上0.1重量部以下の重量比で含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 前記合金領域は、前記発光層及び前記陰極の界面から0Å以上1500Å以下の厚さ範囲に存在することを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 前記合金陰極上に積層された保護電極を有していることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 基板上に順に積層された、陽極と、有機化合物からなる正孔輸送層と、有機化合物からなる発光層と、陰極とからなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記陰極は、3エレクトロンボルト以下の仕事関数を有する低仕事関数金属である第1金属及び前記第1金属を安定化せしめる第2金属からなりかつ前記発光層及び前記陰極の界面に接する合金領域を有し、前記第1金属はストロンチウムであり、前記第2金属がマグネシウムであり、前記合金領域は、前記マグネシウムの100重量部に対して前記ストロンチウムの濃度を10重量部以上25重量部以下の重量比で含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 前記合金領域は、前記発光層及び前記陰極の界面から0Å以上1500Å以下の厚さ範囲に存在することを特徴とする請求項4記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 前記合金陰極上に積層された保護電極を有していることを特徴とする請求項4記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 基板上に積層された、透明陽極と、有機化合物からなる正孔輸送層と、有機化合物からなる発光層と、3エレクトロンボルト以下の仕事関数を有する低仕事関数金属である第1金属及び前記第1金属を安定化せしめる第2金属からなる合金陰極とからなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記合金陰極上に積層された保護電極を有していることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 前記第1金属はリチウムであることを特徴とする請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】 前記合金陰極の前記第1及び第2金属の重量比は、前記第2金属が1000重量部に対してリチウムが50重量部以下の重量比であることを特徴とする請求項8記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項10】 前記第1金属はストロンチウムであることを特徴とする請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項11】 前記合金陰極の前記第1及び第2金属の重量比は、前記第2金属が1000重量部に対してストロンチウムが400重量部以下の重量比であることを特徴とする請求項10記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項12】 第2金属はアルミニウムまたはマグネシウムであることを特徴とする請求項7ないし11のいずれか1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項13】 前記保護電極は前記第2金属からなることを特徴とする請求項7ないし12のいずれか1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と称する）に関する。

【0002】

【背景技術】有機EL素子として、図1に示すように、陰極である金属電極1と陽極である透明電極2との間に有機化合物からなり互いに積層された発光層としての有機蛍光体薄膜3と有機正孔輸送層4とが配された2層構造のものがある。ここで、有機正孔輸送層4は陽極から正孔を注入され易くする機能と電子をブロックする機能とを有している。透明電極2の外側にはガラス基板6が配されており、金属電極1から注入された電子と透明電極2から注入された正孔との再結合によって励起子が生じ、この励起子が放射失活する過程で光を放ち、この光が透明電極2及びガラス基板6を介して外部に放出される。

【0003】ところで、従来の有機EL素子においては、電子注入に有効な材料なので陰極の金属電極1として3エレクトロンボルト以下の仕事関数の低い金属材料（低仕事関数金属という）を用いることが望ましい。しかし、この低仕事関数金属の陰極はその成膜の容易性、安定性等に問題があるので、3エレクトロンボルトを超える高い仕事関数を有する金属材料（高仕事関数金属という）が、現状としてアルミニウム、マグネシウムやマグネシウムインジウム合金、マグネシウムアルミニウム合金、マグネシウム銀合金等の単独材料または共蒸着された合金材料が、陰極に用いられている（特開昭第63-295695号公報参照）。

【0004】かかる従来の有機EL素子においては、低仕事関数金属を第1金属とし、さらに成膜性及び安定性を有する高仕事関数金属を第2金属として第1及び第2

金属の合金材料を陰極とする場合、両者を共蒸着して形成される。この合金陰極において、第1金属を主成分として第2金属は全体金属の1ないし10%程度を存在させている。すなわち、合金陰極全体が共蒸着により均一混合された薄膜となっている。第2金属は、共蒸着における第1金属の蒸着を補助する役割を果たしている。

【0005】しかしながら、従来の合金陰極を有する有機EL素子は、低駆動電圧で輝度を高くすることは難しく、その環境安定性も十分とはいえない。

【0006】

【発明の目的】本発明の目的は、発光効率及び輝度が高くかつ環境安定性の高い有機EL素子を提供することである。

【0007】

【発明の構成】本発明の有機EL素子は、基板上に順に積層された、陽極と、有機化合物からなる正孔輸送層と、有機化合物からなる発光層と、陰極とからなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記陰極は、3エレクトロンボルト以下の仕事関数を有する低仕事関数金属である第1金属及び前記第1金属を安定化せしめる第2金属からなりかつ前記発光層及び前記陰極の界面に接する合金領域を有し、前記第1金属はリチウムであり、前記第2金属がアルミニウムであり、前記合金領域は、前記アルミニウムの100重量部に対して前記リチウムの濃度を0.01重量部以上0.1重量部以下の重量比で含むことを特徴とする。

【0008】本発明の有機EL素子は、基板上に順に積層された、陽極と、有機化合物からなる正孔輸送層と、有機化合物からなる発光層と、陰極とからなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記陰極は、3エレクトロンボルト以下の仕事関数を有する低仕事関数金属である第1金属及び前記第1金属を安定化せしめる第2金属からなりかつ前記発光層及び前記陰極の界面に接する合金領域を有し、前記第1金属はストロンチウムであり、前記第2金属がマグネシウムであり、前記合金領域は、前記マグネシウムの100重量部に対して前記ストロンチウムの濃度を10重量部以上25重量部以下の重量比で含むことを特徴とする。

【0009】本発明の有機EL素子は、基板上に順に積層された、透明陽極と、有機化合物からなる正孔輸送層と、有機化合物からなる発光層と、3エレクトロンボルト以下の仕事関数を有する低仕事関数金属である第1金属及び前記第1金属を安定化する第2金属からなる合金陰極とからなる有機EL素子であって、前記合金陰極上

に積層された保護電極を有していることを特徴とする。

【0010】

【発明の作用】本発明によれば、環境安定性の高い高輝度で低電圧駆動の有機EL素子が得られる。

【0011】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照しつつ詳細に説明する。図2に示した本発明による有機EL素子においては、合金陰極11と陽極である透明電極12との間に、有機化合物からなり互いに積層された発光層としての有機蛍光体薄膜13と有機正孔輸送層14とが配されている。透明電極12の外側にはガラス基板16が配されている。保護電極17は、仕事関数、成膜性及び安定性、さらにコストを考慮すると合金陰極11の組成に拘らずアルミニウム(Al)またはマグネシウム(Mg)から形成されることが好ましい。また、第1金属はリチウム(Li)、ストロンチウム(Sr)等の低仕事関数のアルカリ金属やアルカリ土類金属であることが好ましい。保護電極17の存在によって、合金陰極11における高仕事関数金属の第2金属の成分割合を増やすことができる。さらに、かかる構成によって第2金属の効果として第1金属を安定化せしめるのに加えて、陰極及び保護電極全体のシート抵抗を減少させている。

【0012】この合金陰極11の膜厚は合金陰極11及び保護電極17全体の厚さの2分の1ないし3分の2で、保護電極17は薄い膜厚であることが好ましい。なお合金陰極11及び保護電極17全体の厚さは1000ないし3000オングストローム(Å)であることが好ましい。また、第1金属と第2金属とを共蒸着した合金陰極11は、蒸着された合金全体の10ないし30wt%の第1金属成分を含み、残り70ないし90wt%が第2金属である。ここでも、低仕事関数金属を第1金属とし、さらに成膜性及び安定性を有する高仕事関数金属を第2金属としている。

【0013】保護電極17はアルミニウムまたはマグネシウムから形成されることが好ましいが、アルミニウムまたはマグネシウムを合金陰極11の第2金属成分として、この第2金属から蒸着された単層とすることも好ましい。これによって、保護電極17は同一装置で合金陰極11から続けて成膜が可能となる。具体的に、実施例1及び2として表1及び2に示す如き合金陰極及び保護電極の成膜条件の範囲内でそれぞれ成膜し有機EL素子を製造した。

【0014】

【表1】

蒸着材料		蒸着速度 (Å/秒)	膜厚 (Å)
合金陰極	第1金属 L1	0.5~50	500~1000
	第2金属 A1		
保護電極	第2金属 A1	20	1000~1500

【0015】

【表2】

蒸着材料		蒸着速度 (Å/秒)	膜厚 (Å)
合金陰極	第1金属 Sr	0.5~50	500~800
	第2金属 A1		
保護電極	第2金属 A1	20	1000~3000

図3において、製造された有機EL素子の駆動電圧に対する輝度の特性をグラフに示す。図において、実施例1のリチウムアルミニウム合金陰極及びアルミニウム保護電極を有する素子の輝度を○にて示し、実施例2のストロンチウムアルミニウム合金陰極及びアルミニウム保護電極を有する素子の輝度を◎にて示す。なお、図4において、比較例として作成したアルミニウム単体からなる陰極のみを有する有機EL素子の輝度を●にて示す。

【0016】図4から明らかなように、これら実施例の有機EL素子においては、低駆動電圧で高い輝度が得られた。このように、駆動電圧の低下をもたらした。さらに、他の試験によれば素子の発光中の電圧上昇率を低下させ、輝度の減衰率をも低下させている。また、合金陰極中のリチウムまたはストロンチウムが存在しても陰極の水酸化、酸化は防止される。すなわち、第1金属をリチウムとして第2金属をマグネシウムとしてリチウム-マグネシウムの重量比を変化させて合金陰極を形成し上記構成の有機EL素子を種々作成して、乾燥雰囲気中で200時間保存する試験を行った。合金陰極のリチウム：マグネシウムの重量比を50：1000、90：1000、100：1000、115：1000、300：1000と変化した場合に、重量比90：1000、100：1000、115：1000及び300：1000の合金陰極を有する素子は発光能力を維持して保存出来なかったが、重量比50：1000の合金陰極を有する素子は保存でき、更に、600時間も発光能力の保存が出来た。即ち、第2金属マグネシウムが1000重量部に対して第1金属リチウムを50重量部以下の重量比であることが好ましい。

【0017】同様に、第1金属をストロンチウムとして第2金属をマグネシウムとしてストロンチウム-マグネ

シウムの重量比を変化させて合金陰極を形成し上記構成の有機EL素子を種々作成して、乾燥雰囲気中で200時間保存する試験を行った。合金陰極のストロンチウム：マグネシウムの重量比を400：1000、500：1000、600：1000と変化した場合に、重量比500：1000及び600：1000の合金陰極を有する素子は発光能力を維持して保存出来なかったが、重量比400：1000の合金陰極を有する素子は保存できた。即ち、第2金属マグネシウムが1000重量部に対して第1金属ストロンチウムを400重量部以下の重量比であることが好ましい。

【0018】他の実施例3として図4に示すように、Al-Li合金領域Aを有する電極1と、インジウムスズ酸化物(ITO)からなる陽極透明電極2と、これらの間に有機化合物からなり互いに積層されたトリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq3)からなる有機蛍光体薄膜3及びN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)からなる有機正孔輸送層4とをガラス基板6上に積層して構成された、保護電極を設けない2層構造のEL素子を製造した。この素子のAl-Li陰極薄膜中のLi濃度に関しては、陰極膜と有機層との界面からの陰極膜の厚さ0Å以上1500Å以下の合金領域A範囲内に含まれるLiの濃度を0.01wt%以上0.1wt%以下という微小な量に制御する。なお、Liの濃度をこの合金領域内に収めるためには、共蒸着法ではなく、あらかじめ適当な組成比でAl-Liの合金母材を作っておき、これを一源の抵抗加熱蒸着あるいは電子ビーム法にて形成することが望ましい。

【0019】この実施例によれば、Al-Li陰極薄膜中のLi濃度の範囲を厳しく制御することにより、素子

作成の安定性が増すと共に、更に高輝度、高効率な発光特性が得られる。また、Li濃度を微量化にすることから環境安定性、成膜性に優れたEL素子が提供できる。更に、合金陰極膜の作製をAlとLiとを別々の蒸発源から同時に飛ばす共蒸着ではなく、あらかじめ適当な組成比でAl-Li合金母材を作っておき、これを蒸発材料とすれば、膜作製時の制御が容易になり、安定した素子を供給し易い、材料の保管、材料の蒸着ポートへの供給が容易になる、というメリットがある。また、合金陰極膜中の膜厚方向へのLi濃度の勾配をつけることが容易にできる。例えば、Li濃度を陰極膜と有機EL層との界面へ向けて漸次高くする又は低くすることができる。これによって一つの蒸着源からAl-Li陰極膜の作製及び保護膜の作製を連続して行なうことも可能となる。

【0020】具体的に図1に示す保護電極を設けない2層構造のEL素子を製造した。なお、Al-Li合金領

域電極1を1500Å(即ち、Al-Li合金領域のみからなる電極1)、Alq3薄膜3を550Å、及びTPD層4を700Åの膜厚にてそれぞれ積層した。表3に、かかるEL素子におけるAl-Li陰極のLi濃度を0.024wt%、0.58wt%、5.6wt%にした時及び純Al陰極の時の300cd/m²発光時の発光効率を示す。また、表4に、EL素子における合金領域のLi濃度を0.024wt%、0.048wt%、0.065wt%にしたときの300cd/m²発光時の発光効率を示す。

【0021】図5に、かかるEL素子における合金領域のLi濃度0wt%(純Al)、0.007wt%、0.016wt%、0.024wt%、0.048wt%、0.065wt%、0.08wt%、0.2wt%、0.58wt%、及び5.6wt%に対応する300cd/m²発光時の発光効率をプロットしたグラフを示す。

【0022】

【表3】

Li濃度 (wt%)	300cd/m ² 発光時の発光効率 (lm/W)
0.024	2.1
0.58	1.3
5.6	0.92
0 (純Al)	0.50

【0023】

【表4】

Li濃度 (wt%)	300cd/m ² 発光時の発光効率 (lm/W)
0.024	2.1
0.048	2.2
0.065	2.2

表3及び4並びに図5から明かなように、Li濃度が0.01wt%以上0.1wt%以下の範囲内である0.024wt%の時に最大の発光効率を得られ、表4並びに図5から明かなように、この範囲内で陰極を形成すればEL素子の特性上非常にばらつきの小さい安定した素子が得られることがわかる。

【0024】図6において、EL素子のAl-Li陰極のLi濃度を0.01wt%以上0.1wt%以下の範囲、0.007wt%、0.58wt%、5.6wt%にした時及び純Al陰極の時の輝度(cd/m²)に対する発光効率(lm/W)をグラフに示す。図から明かなように、これら実施例の電極の合金領域内のLi濃度が0.01wt%以上0.1wt%以下の範囲内である有機EL素子においては、高い発光効率を得られた。

【0025】更に図7において、EL素子のAl-Li陰極のLi濃度を0.065wt%、0.48wt%、5.6wt%にした時及び純Al陰極の時に、それぞれの輝度の経時変化により劣化する割合(輝度割合)をグラフに示す。図

から明かなように、これら実施例の電極の合金領域内のLi濃度が0.01wt%以上0.1wt%以下の範囲内のLi濃度0.065wt%である有機EL素子においては、経時変化による輝度劣化が少なく長寿命化された。

【0026】一方、他の実施例4としては、図4に示す合金領域Aを有する陰極を有する有機EL素子と同様に、Al-Liに代えて合金領域Aの組成をMg-Srとした電極1と、ITOからなる陽極透明電極2と、これらの間にAlq3からなる有機蛍光体薄膜3及びTPDからなる有機正孔輸送層4とから構成された、保護電極を設けない2層構造のEL素子を製造した。この素子のMg-Sr陰極薄膜中のSr濃度に関しては、陰極膜と有機層との界面からの陰極膜の厚さ0Å以上1500Å以下の合金領域A範囲内に含まれるSrの濃度を10wt%以上25wt%以下という量に制御する。なお、Srの濃度をこの合金領域内に収めるためには、共蒸着法ではなく、あらかじめ適当な組成比でMg-Srの合金母材を作ってお

き、これを一源の抵抗加熱蒸着あるいは電子ビーム法にて形成することが望ましい。

【0027】この実施例によれば、Mg-Sr陰極薄膜中のSr濃度の範囲を厳しく制御することにより、素子作成の安定性が増すと共に、更に高輝度高効率な発光特性が得られる。また、環境安定性、成膜性に優れたEL素子が提供できる。更に、合金陰極膜の作製をMgとSrを別々の蒸発源から同時に飛ばす共蒸着ではなく、あらかじめ適当な組成比でMg-Sr合金母材を作っておき、これを蒸発材料とすれば、膜作製時の制御が容易になり、安定した素子を生産し易い、材料の保管、材料の蒸着ポートへの供給が容易になる、というメリットがある。

【0028】また、合金陰極膜中の膜厚方向へのSr濃度の勾配をつけることが容易にできる。例えば、Sr濃度を陰極膜と有機EL層との界面へ向けて漸次高くする又は低くすることができる。これによって一つの蒸着源

からMg-Sr陰極膜の作製及び保護膜の作製を連続して行なうことも可能となる。具体的に図1に示す保護電極を設けない2層構造のEL素子を製造した。なお、Mg-Sr合金領域電極1を1500Å(即ち、Mg-Sr合金領域のみからなる電極1)、Alq3薄膜3を550Å、及びTPD層4を700Åの膜厚にてそれぞれ積層した。表5に、この時のMg-Sr陰極のSr濃度を20.5wt%、35.6wt%にした時の300cd/m²発光時の効率を示す。また表6に、Sr濃度を9.37wt%、20.5wt%、26.8wt%にした時の300cd/m²発光時の効率を示す。

【0029】図8に、かかるEL素子における合金領域のSr濃度3.0wt%、9.37wt%、14.0wt%、20.5wt%、26.8wt%、35.6wt%、及び41.0wt%に対応する300cd/m²発光時の発光効率をプロットしたグラフを示す。

【0030】

【表5】

Sr濃度 (wt%)	300cd/m ² 発光時の発光効率 (lm/W)
20.5	2.13
35.6	1.57

【0031】

【表6】

Sr濃度 (wt%)	300cd/m ² 発光時の発光効率 (lm/W)
9.37	2.30
20.5	2.13
26.8	2.28

表5及び6並びに図8から明らかなように、Mg-Sr陰極膜中のSr濃度が10wt%以上25wt%以下の範囲であれば、発光効率が最大にしてかつEL素子特性上非常にばらつきの小さい安定な特性を有するEL素子を得ることができることがわかる。

【0032】図9において、EL素子のMg-Sr陰極のSr濃度を10wt%以上25wt%以下の範囲、3wt%、36wt%、63wt%にした時の輝度(cd/m²)に対する発光効率(lm/W)をグラフに示す。図から明らかなように、これら実施例の電極の合金領域内のSr濃度が10wt%以上25wt%以下の範囲内である有機EL素子においては、高い発光効率を得られた。

【0033】更に図10において、EL素子のMg-Sr陰極のSr濃度を13.9wt%、17.8wt%、24.8wt%、及び33.2wt%にした時における、それぞれの輝度の経時変化により劣化する割合(輝度割合)をグラフに示す。図から明らかなように、これら実施例の電極の合金領域内のSr濃度が10wt%以上25wt%以下の範囲内の有機EL素子においては、経時変化による輝度劣化が少なく長寿命化

された。

【0034】Sr濃度から25wt%以上になるとSr濃度の増加に従い発光効率は低下し、環境安定性も急激に悪くなる。また、Sr濃度が10wt%以下になるとMgの成膜性の悪さを改善することが困難となり、安定したEL素子を提供することができない。上記した本発明の実施例においては、製造中の有機EL素子の保存するために、素子の周囲を密閉してアルゴン、窒素等の不活性ガスを封止して行うか、または、大気とともに封止する場合は素子の近傍に素子から遮断して五酸化二磷を存在させて封入する。

【0035】なお、上記した本発明の実施例においては、2層構造の有機EL素子について説明したが、本発明はこれに限らない。本発明は、有機層として有機蛍光体薄膜及び有機正孔輸送層の他に、合金陰極から電子を注入させ易くするために有機蛍光体薄膜及び陰極間に有機電子輸送層を備えた3層構造のものにも適用することができる。

【0036】

【発明の効果】以上の如く、本発明によれば、基板上に積層された透明陽極、正孔輸送層、発光層、並びに第 1 金属 Li 及び安定化第 2 金属 Al からなる合金陰極からなる有機 EL 素子において、合金陰極と有機層（発光層又は電子輸送層）との界面からの所定膜厚（0 Å 以上 1500 Å 以下）の合金領域内に含まれる第 1 金属 Li の濃度を 0.01wt% 以上 0.1wt% 以下という微小な量に制御するので、発光効率及び輝度が高くかつ環境安定性の高い有機 EL 素子が得られる。また、本発明によれば、基板上に積層された透明陽極、正孔輸送層、発光層、並びに第 1 金属 Sr 及び安定化第 2 金属 Mg からなる合金陰極からなる有機 EL 素子において、合金陰極と有機層（発光層又は電子輸送層）との界面からの所定膜厚（0 Å 以上 1500 Å 以下）の合金領域内に含まれる第 1 金属 Sr の濃度を 10wt% 以上 25wt% 以下という微小な量に制御するので、発光効率及び輝度が高くかつ環境安定性の高い有機 EL 素子が得られる。

【0037】更に、本発明の有機 EL 素子においては、基板上に積層された透明陽極、正孔輸送層、発光層、並びに第 1 金属及び第 2 金属からなる合金陰極からなる素子において、保護電極を合金陰極上に積層しているので、低駆動電圧で輝度を高くすることが出来、さらに合金陰極を完全に被覆することにより環境安定性を高くすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】有機 EL 素子を示す構造図である。

【図 2】実施例 1 及び 2 の有機 EL 素子を示す構造図である。

【図 3】実施例 1 及び 2 並びに比較例の有機 EL 素子の

輝度駆動電圧特性を示すグラフである。

【図 4】実施例 3 及び 4 の有機 EL 素子を示す構造図である。

【図 5】実施例 3 の合金領域の Li 濃度に対する発光効率特性を示すグラフである。

【図 6】実施例 3 の輝度に対する発光効率特性を示すグラフである。

【図 7】実施例 3 の EL 素子の輝度の経時変化を示すグラフである。

【図 8】実施例 4 の合金領域の Sr 濃度に対する発光効率特性を示すグラフである。

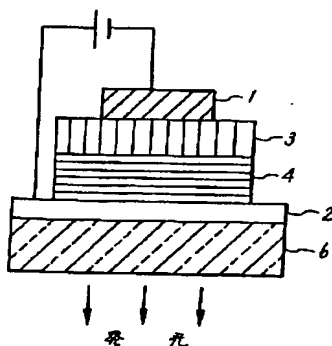
【図 9】実施例 4 の輝度に対する発光効率特性を示すグラフである。

【図 10】実施例 3 の EL 素子の輝度の経時変化を示すグラフである。

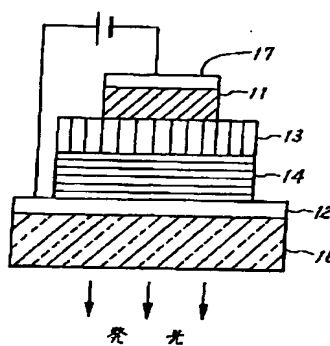
【主要部分の符号の説明】

- 1 陰極
- 2 透明電極
- 3 有機蛍光体薄膜
- 4 有機正孔輸送層
- 6 ガラス基板
- 11 合金陰極
- 12 透明電極
- 13 有機蛍光体薄膜
- 14 有機正孔輸送層
- 16 ガラス基板
- 17 保護電極
- A 合金領域

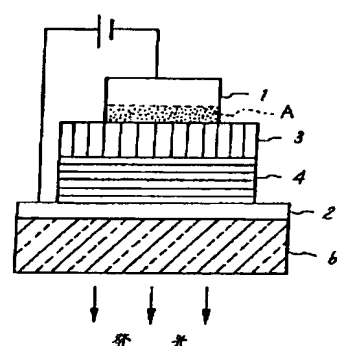
【図 1】



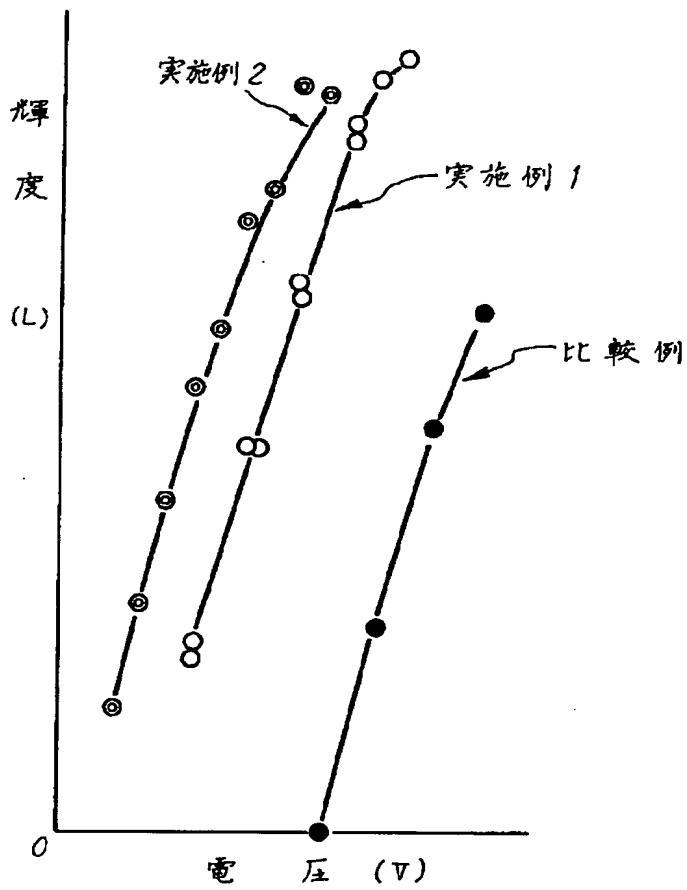
【図 2】



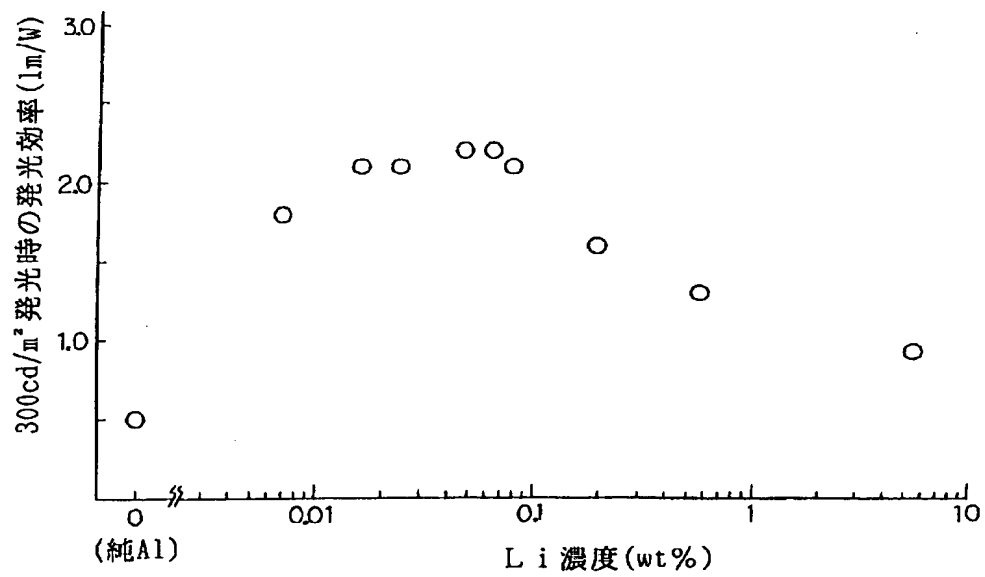
【図 4】



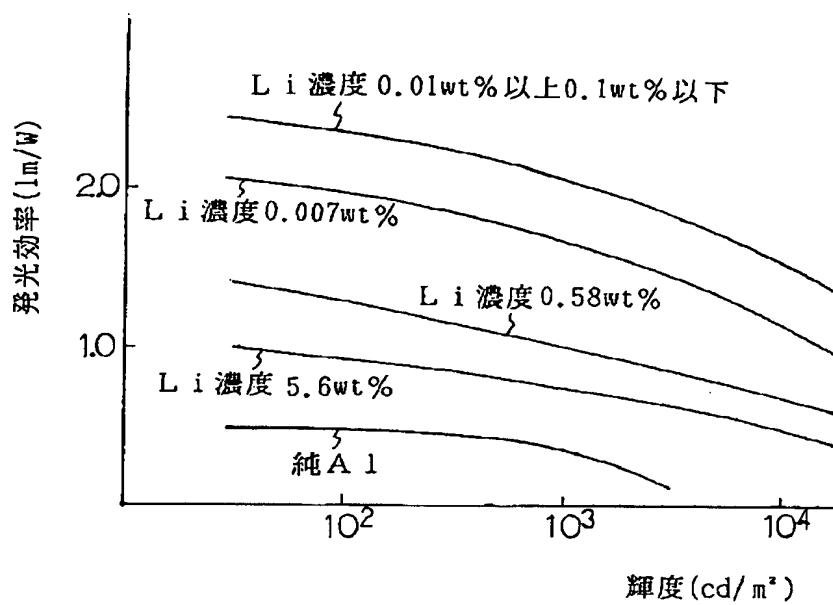
【図3】



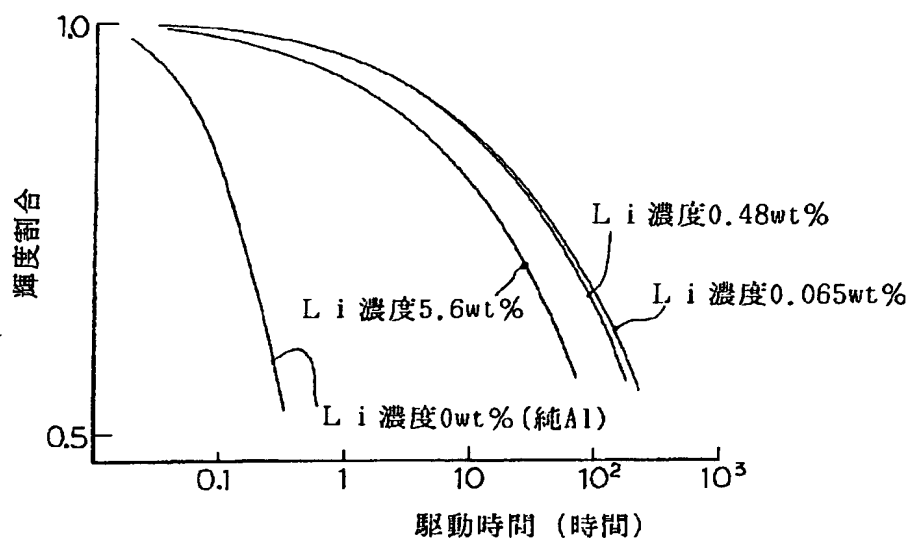
【図5】



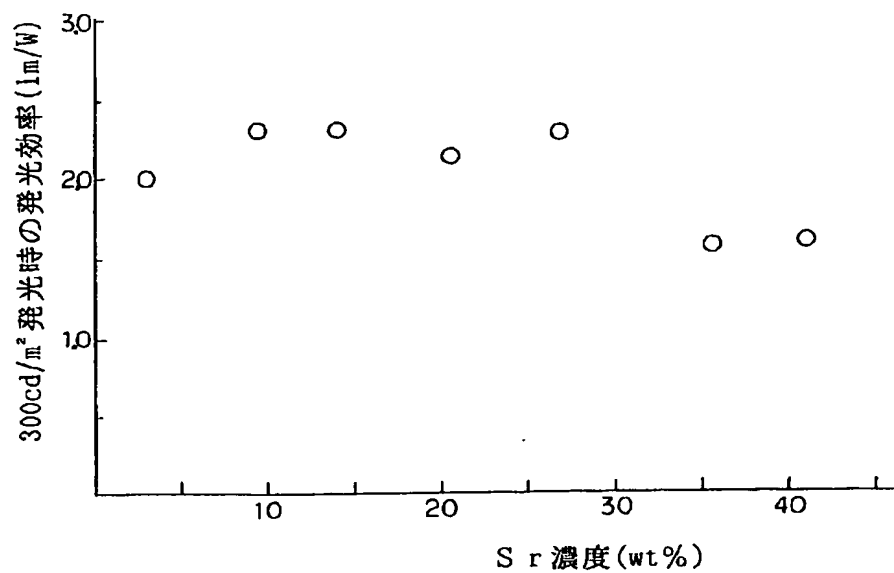
【図6】



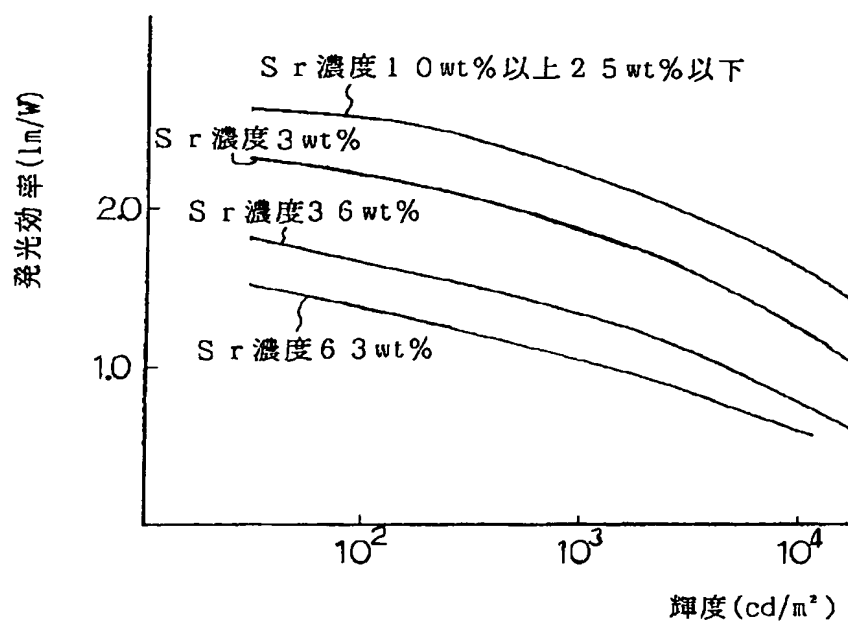
【図7】



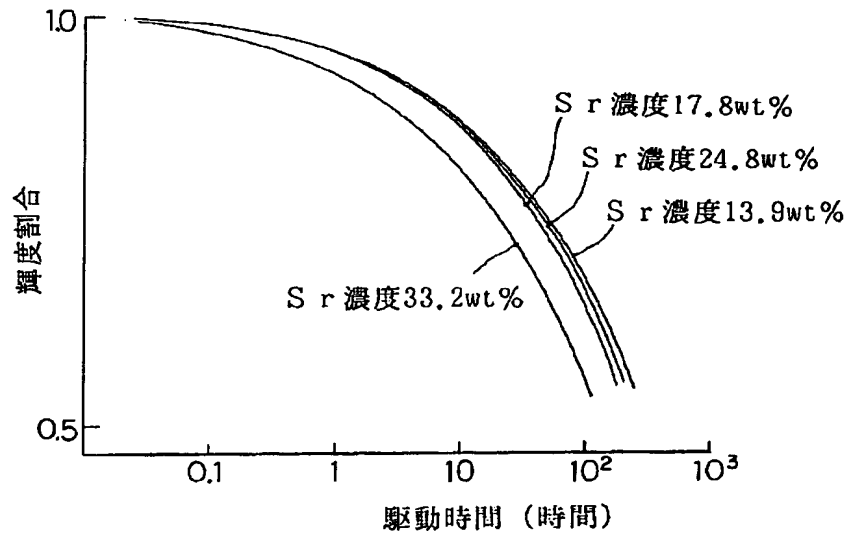
【図8】



【図9】



【図 10】



フロントページの続き

(72)発明者 永山 健一
埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号パイ
オニア株式会社総合研究所内

(72)発明者 渡辺 輝一
埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号パイ
オニア株式会社総合研究所内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成11年(1999)10月29日

【公開番号】特開平5-121172

【公開日】平成5年(1993)5月18日

【年通号数】公開特許公報5-1212

【出願番号】特願平4-6824

【国際特許分類第6版】

H05B 33/26

C09K 11/06

【F I】

H05B 33/26

C09K 11/06 Z

【手続補正書】

【提出日】平成10年12月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 陽極と陰極の間に有機化合物からなる有機層を配する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記陰極は、3エレクトロンボルト以下の仕事関数を有する低仕事関数金属である第1金属及び前記第1金属を安定化せしめる第2金属からなりかつ前記有機層及び前記陰極の界面に接する合金領域を有し、前記第1金属はリチウムであり、前記第2金属がアルミニウムであり、前記合金領域は、前記アルミニウムの100重量部に対して前記リチウムの濃度を0.005重量部以上0.3重量部以下の重量比で含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】 前記合金領域は、前記有機層及び前記陰極の界面から0Åを越え1500Å以下の厚さ範囲に存在することを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項4

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項4】 陽極と陰極の間に有機層を配する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記陰極は、3エレクトロンボルト以下の仕事関数を有する低仕事関数

金属である第1金属及び前記第1金属を安定化せしめる第2金属からなりかつ前記有機層及び前記陰極の界面に接する合金領域を有し、前記第1金属はストロンチウムであり、前記第2金属がマグネシウムであり、前記合金領域は、前記マグネシウムの100重量部に対して前記ストロンチウムの濃度を10重量部以上40重量部以下の重量比で含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項5

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項5】 前記合金領域は、前記有機層及び前記陰極の界面から0Åを越え1500Å以下の厚さ範囲に存在することを特徴とする請求項4記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項7

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項7】 陽極と陰極の間に有機層を配する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記陰極は、3エレクトロンボルト以下の仕事関数を有する低仕事関数金属である第1金属及び前記第1金属を安定化せしめる第2金属からなり、前記陰極上に積層された保護電極を有していることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】

【発明の構成】本発明は、陽極と陰極の間に有機化合物からなる有機層を配する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記陰極は、3エレクトロンボルト以下の仕事関数を有する低仕事関数金属である第1金属及び前記第1金属を安定化せしめる第2金属からなりかつ前記有機層及び前記陰極の界面に接する合金領域を有し、前記第1金属はリチウムであり、前記第2金属がアルミニウムであり、前記合金領域は、前記アルミニウムの100重量部に対して前記リチウムの濃度を0.005～0.3重量部好ましくは0.01重量部以上0.1重量部以下の重量比で含むことを特徴とする。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】本発明は、陽極と陰極の間に有機化合物からなる有機層を配する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記陰極は、3エレクトロンボルト以下の仕事関数を有する低仕事関数金属である第1金属及び前記第1金属を安定化せしめる第2金属からなりかつ前記有機層及び前記陰極の界面に接する合金領域を有し、前記第1金属はストロンチウムであり、前記第2金属がマグネシウムであり、前記合金領域は、前記マグネシウムの100重量部に対して前記ストロンチウムの濃度を10～40重量部好ましくは10重量部以上25重量部以下の重量比で含むことを特徴とする。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】本発明は、陽極と陰極の間に有機層を配する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記陰極は、3エレクトロンボルト以下の仕事関数を有する低

仕事関数金属である第1金属及び前記第1金属を安定化せしめる第2金属からなり、前記陰極上に積層された保護電極を有していることを特徴とする。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】他の実施例3として図4に示すように、Al-Li合金領域Aを有する電極1と、インジウムスズ酸化物(ITO)からなる陽極透明電極2と、これらの間に有機化合物からなり互いに積層されたトリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq3)からなる有機蛍光体薄膜3及びN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)からなる有機正孔輸送層4とをガラス基板6上に積層して構成された、保護電極を設けない2層構造のEL素子を製造した。この素子のAl-Li陰極薄膜中のLi濃度に関しては、陰極膜と有機層との界面からの陰極膜の厚さ0Åを越え1500Å以下の合金領域A範囲内に含まれるLiの濃度を0.005wt%以上0.3wt%以下という微小な量に制御する。なお、Liの濃度をこの合金領域内に収めるためには、共蒸着法ではなく、あらかじめ適当な組成比でAl-Liの合金母材を作っておき、これを一源の抵抗加熱蒸着あるいは電子ビーム法にて形成することが望ましい。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】

【表4】

Li 濃度 (wt%)	300cd/m ² 発光時の発光効率 (lm/W)
0.024	2.1
0.048	2.2
0.065	2.2

表3及び4並びに図5から明らかなように、輝度300cd/m²の時に1.5(lm/W)以上と高い効率が得られるのは、Li濃度が0.005～0.3wt%好ましくは0.01wt%以上0.1wt%以下の範囲内であり、また0.024wt%の時に最大の発光効率を得られ、表4並びに図5から明らかなように、この範囲内で陰極を形成すればEL素子の特性上非常にばらつきの小さい安定した素子が得られることがわかる。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】図6において、EL素子のAl-Li陰極のLi濃度を0.01wt%以上0.1wt%以下の範囲、0.007wt%、0.58wt%、5.6wt%

にした時及び純Al陰極の時の輝度 (cd/m^2) に対する発光効率 ($1\text{m}/\text{W}$) をグラフに示す。図から明らかなように、これら実施例の電極の合金領域内のLi濃度が0.005wt%以上0.3wt%以下の範囲内である有機EL素子においては、高い発光効率を得られた。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】更に図7において、EL素子のAl-Li陰極のLi濃度を0.065wt%、0.48wt%、5.6wt%にした時及び純Al陰極の時に於ける、それぞれの輝度の経時変化により劣化する割合（輝度割合）をグラフに示す。図から明らかなように、これら実施例の電極の合金領域内のLi濃度が0.005～0.3wt%好ましくは0.01wt%以上0.1wt%以下の範囲内のLi濃度0.065wt%である有機EL素子においては、経時変化による輝度劣化が少なく長寿命化された。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

Sr濃度 (wt%)	300cd/m ² 発光時の発光効率 (1m/W)
9.37	1.30
20.5	2.13
26.8	2.28

表5及び6並びに図8から明らかなように、輝度300 cd/m^2 の時に1.5 ($1\text{m}/\text{W}$) 以上と高い効率が得られるのは、Mg-Sr陰極膜中のSr濃度が10～40wt%好ましくは10wt%以上25wt%以下の範囲にある場合であり、この中で発光効率が最大にしてかつEL素子特性上非常にばつきの小さい安定な特性を有するEL素子を得ることができることがわかる。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】更に図10において、EL素子のMg-Sr陰極のSr濃度を13.9wt%、17.8wt%、24.8wt%、及び33.2wt%にした時に於ける、それぞれの輝度の経時変化により劣化する割合（輝度割合）をグラフに示す。図から明らかなように、これら実施例の電極の合金領域内のSr濃度が10～40wt%好ましくは10wt%以上25wt%以下の範囲内

【補正内容】

【0026】一方、他の実施例4としては、図4に示す合金領域Aを有する陰極を有する有機EL素子と同様に、Al-Liに代えて合金領域Aの組成をMg-Srとした電極1と、ITOからなる陽極透明電極2と、これらの間にAlq3からなる有機蛍光体薄膜3及びTPDからなる有機正孔輸送層4とから構成された、保護電極を設けない2層構造のEL素子を製造した。この素子のMg-Sr陰極薄膜中のSr濃度に関しては、陰極膜と有機層との界面からの陰極膜の厚さ0Åを越え1500Å以下の合金領域A範囲内に含まれるSrの濃度を10wt%以上40wt%以下という量に制御する。なお、Srの濃度をこの合金領域内に収めるためには、共蒸着法ではなく、あらかじめ適当な組成比でMg-Srの合金母材を作っておき、これを一源の抵抗加熱蒸着あるいは電子ビーム法にて形成することが望ましい。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】

【表6】

の有機EL素子においては、経時変化による輝度劣化が少なく長寿命化された。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】Sr濃度から40wt%以上になるとSr濃度の増加に従い発光効率は低下し、環境安定性も急激に悪くなる。また、Sr濃度が10wt%以下になるとMgの成膜性の悪さを改善することが困難となり、安定したEL素子を提供することができない。上記した本発明の実施例においては、製造中の有機EL素子の保存するために、素子の周囲を密閉してアルゴン、窒素等の不活性ガスを封止して行うか、または、大気とともに封止する場合は素子の近傍に素子から遮断して五酸化二炭を存在させて封入する。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0036

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0036】

【発明の効果】 以上の如く、本発明によれば、第1金属Li及び安定化第2金属Alからなる合金陰極と有機層との界面からの所定膜厚（0Å以上1500Å以下）の合金領域内に含まれる第1金属Liの濃度を0.01wt%以上0.1wt%以下という微小な量に制御するので、輝度300cd/m²の時の発光効率が1.5（1

m/W）以上と発光効率及び輝度が高くかつ素子の製造上バラツキを抑えることのできる環境安定性の高い有機EL素子が得られる。また、本発明によれば、第1金属Sr及び安定化第2金属Mgからなる合金陰極と有機層との界面からの所定膜厚（0Åを越え1500Å以下）の合金領域内に含まれる第1金属Srの濃度を10wt%以上40wt%以下という微小な量に制御するので、発光効率及び輝度が高くかつ環境安定性の高い有機EL素子が得られる。